

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63095402 A**

(43) Date of publication of application: **26.04.88**

(51) Int. Cl

G02B 6/00
// C08F 6/00
C08F 20/14

(21) Application number: **61241277**

(22) Date of filing: **13.10.86**

(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **TANEICHI SEISHIRO**
TAZAWA HISASHI

(54) CORE AND CLADDING TYPE PLASTIC OPTICAL FIBER

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the titled fiber which has excellent light transmission performance at a near UV region wavelength and is less deteriorated in the light transmission performance even if rays of a near UV region wavelength are continuously transmitted and used by regulating the contents of the remaining methyl methacrylate and methyl methacrylate dimer to be incorporated into a core component polymer.

CONSTITUTION: The remaining methyl methacrylate and the dimer of the methyl methacrylate incorporated in the core component polymer of this core and cladding type plastic optical fiber composed of the core and cladding satisfy formula I and the content of the remaining methyl methacrylate incorporated in the core component polymer is 24,000ppm of the polymer consisting of the methyl methacrylate unit in the core component polymer. In formula, A is the ratio (ppm) of the remaining methyl methacrylate incorporated into the core component polymer to the polymer consisting of the methyl methacrylate unit in the core component and B is the ratio (ppm) of the dimer of the methyl methacrylate unit incorporated into the core component polymer to the polymer consisting of the methyl methacrylate unit in the core component polymer.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

$$300 \geq 0.025 \times A + B \dots\dots (I)$$

This Page Blank (uspto)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-95402

⑬ Int. Cl.⁴

G 02 B 6/00
// C 08 F 6/00
20/14

識別記号

3 9 1
M F R

庁内整理番号

7370-2H
7167-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 芯鞘型プラスチック光ファイバ

⑯ 特 願 昭61-241277

⑰ 出 願 昭61(1986)10月13日

⑱ 発 明 者 種 市 正 四 郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 田 澤 壽 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1. 発明の名称

芯鞘型プラスチック光ファイバ

2. 特許請求の範囲

芯成分がポリメタクリル酸メチル単位を少なくとも80重量%以上有する重合体であり、鞘成分が該芯成分重合体よりも2%以上屈折率の小さい重合体からなる芯鞘型複合のプラスチック光ファイバにおいて、芯成分重合体に含有される残存メタクリル酸メチルとメタクリル酸メチル単位の二量体とが下記(1)式を満足し、かつ芯成分重合体に含有される残存メタクリル酸メチル量が芯成分重合体中のメタクリル酸メチル単位からなる重合体に対して、4000ppm以下であることを特徴とする芯鞘型プラスチック光ファイバ。

$$300 \geq 0.025 \times A + B \cdots \cdots (1)$$

A : 芯成分重合体に含有される残存メタクリル酸メチルの芯成分重合体中のメタクリル酸メチル単位からなる重合体に対する比率 (ppm)

B : 芯成分重合体に含有されるメタクリル酸メチル単位二量体の芯成分重合体中のメタクリル酸メチル単位からなる重合体に対する比率 (ppm)

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は近紫外域波長における透光性能の優れた芯鞘型プラスチック光ファイバに関する。更に詳しくは動植物育生や菌類の増殖もしくは殺菌に必要な400nm付近の波長における透光性能の優れた芯鞘型プラスチック光ファイバに関する。

〔従来の技術〕

芯鞘型プラスチック光ファイバは石英などの無機系光ファイバに比して軽量で可撓性に富むため、加工性や施工性が優れていることから、短距離光伝送分野において急激に使用され始めた。特に芯鞘型プラスチック光ファイバは大口徑にできるためライトスコープ等の光エネルギー伝送媒体として有望であり、中でも動植物の育生や菌類の培養もしくは殺菌のために必要な近紫外域波長を効率

よく伝送する芯鞘型プラスチック光ファイバが脚光を浴びている。しかるに従来の芯鞘型プラスチック光ファイバでは、近紫外域波長として例えば 400nm 波長での透光性能の優れたものは少なく、又初期透光性能の優れたものでも連続使用することによって透光性能が劣ってくる問題があった。

例えば特開昭 58-193502 号で提案されているような単量体中に含有される酸系及び過酸化物を徹底的に除去した後、重合体を製造する方法で得た芯鞘型プラスチック光ファイバは確かに 400nm 波長における初期透光性能は優れているものの、連続使用により透光性能が劣るという問題があり不充分であった。

本発明者らはかかる情況に鑑み、近紫外域波長の透光性能が優れ、かつ連続使用時の透光性能劣化の小さい芯鞘型プラスチック光ファイバを開発するべく研究した結果、近紫外域波長の透光性能は芯成分重合体に含有された残存単量体と二量体、特にメタクリル酸メチル単位を主成分とした重合

体での残存メタクリル酸メチルとメタクリル酸メチルの二量体量に起因することを明らかにした。

つまり本発明者らがメタクリル酸メチル単位を主成分とする重合体を単結晶体とみなして紫外線吸収強度の波長依存性を推定したところ、400nm においては高々十数 dB/Km であり、従来得られる芯鞘型プラスチック光ファイバの 400nm 波長における透光損失の主要因は該芯鞘型プラスチック光ファイバを成型加工する際の芯成分重合体の熱酸化劣化による黄変着色物であることがわかった。

更に黄変着色物を詳細に調査したところ、該着色物は重合体の主成分であるメタクリル酸メチル単位の二量体を出発原料とした分子量 1000 程度のオリゴマであることがわかった。

又、メタクリル酸メチル単位を主成分とした重合体においては、残存メタクリル酸メチルが芯鞘型プラスチック光ファイバに成型加工される際に二量体に変性すると同時に一部発泡体となり、芯

鞘型プラスチック光ファイバの散乱損失要因となることも判明できた。

なお芯鞘型プラスチック光ファイバの成型加工温度を極力低下させ、残存メタクリル酸メチルによる発泡やメタクリル酸メチル二量体による黄変着色を抑制した際には、400nm 波長における透光性能にある程度優れたものを得ることができるが、該芯鞘型プラスチック光ファイバを連続使用した際には、黄変着色物が増大して透光損失が増大することも確認された。

これにより芯鞘型プラスチック光ファイバの 400nm 付近波長の透光性能に優れ、かつ連続使用においても透光性能を維持するには芯成分重合体に含有される残存メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸メチル二量体を適正量にする必要があると結論づけることができる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、かかる従来品の欠点である近紫外域波長での透光性能を改善することであり、更に具体的には芯成分重合体に含有される残存メ

タクリル酸メチル及びメタクリル酸メチル二量体量を適正量に規制することにより、近紫外域波長における透光性能に優れ、かつ該近紫外域波長の光線を連続透光使用しても透光性能の劣化の小さい芯鞘型プラスチック光ファイバを提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の構成は、芯成分がポリメタクリル酸メチル単位を少なくとも 80 重量%以上有する重合体であり、鞘成分が芯成分重合体よりも 2% 以上屈折率の小さい重合体からなる芯鞘型複合の芯鞘型プラスチック光ファイバにおいて、芯成分重合体に含有される残存メタクリル酸メチルとメタクリル酸メチル単位の二量体とが下記 (I) 式を満足し、かつ、芯成分重合体に含有される残存メタクリル酸メチル量が芯成分重合体中のメタクリル酸メチル単位からなる重合体に対して、4000ppm 以下であることを特徴とする芯鞘型プラスチック光ファイバである。

$$300 \geq 0.025 \times A + B \dots\dots (I)$$

A: 芯成分重合体に含有される残存メタクリル酸メチルの芯成分重合体中のメタクリル酸メチル単位からなる重合体に対する比率 (ppm)

B: 芯成分重合体に含有されるメタクリル酸メチル単位二量体の芯成分重合体中のメタクリル酸メチル単位からなる重合体に対する比率 (ppm)

以下、本発明の構成を詳しく説明する。

本発明における芯成分重合体はメタクリル酸メチル単位を80重量%以上含有するものであれば特に限定されず、メタクリル酸メチル単位との共重合体もしくはポリメタクリル酸メチルとの混合体のいずれも可能であるが、透明性の点からアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、スチレン類との共重合体、もしくは該単量体の重合体との混合体が好適である。

また前成分重合体としては、芯成分重合体よりも2%以上屈折率の小さいものであれば特に限定されるものではないが、テトラフルオロエチレン

ルが4000ppm以上含有された重合体を280℃で加熱すると重量が減量を伴いながら明らかに発泡してくる。又、200℃で加熱した際には重合体は0.1%以下の重量減量に留まるものの、わずかな微細発泡による散乱が観察される。これより芯成分重合体に含有される残存メタクリル酸メチル量は、該芯成分重合体中のメタクリル酸メチル単位からなる重合体に対して4000ppm以下、更には3000ppm以下が好ましい。

次いで本発明における目的を達成するには下記(Ⅰ)式を満足させることが必要である。

$$300 \geq 0.025 \times A + B \dots \dots (Ⅰ)$$

A: 芯成分重合体に含有される残存メタクリル酸メチルの芯成分重合体中のメタクリル酸メチル単位からなる重合体に対する比率 (ppm)

B: 芯成分重合体に含有されるメタクリル酸メチル単位二量体の芯成分重合体中のメタクリル酸メチル単位からなる重合体に対する比率 (ppm)

単位、フッ素化ビニリデン単位などのフッ素化オレフィン化合物を含有する重合体、もしくはメタクリル酸トリフルオロエチル単位、メタクリル酸ペンタフルオロプロピル単位などのメタクリル酸フッ素化アルキルエステル化合物を含有する重合体が好適である。

更に本発明における二量体とは、メタクリル酸メチル単位の二量体化合物であり、1-ヘキセン-2,5-ジカルボン酸ジメチルエステルおよび1,2-ジメチルシクロブタン-1,2-ジカルボン酸ジメチルエステルなどを例示することができる。又該二量体の含有量は芯成分重合体に対する重量比で限定された量を示す。

本発明における目的を達成するためには、まず、芯成分重合体に含有される残存メタクリル酸メチル量を該芯成分重合体中のメタクリル酸メチル単位からなる重合体に対して4000ppm以下にする必要がある。なぜならば、一般に芯成分重合体を成型加工する際には200から280℃程度の成型温度が必要であるが、残存メタクリル酸メチ

つまり芯成分重合体に含有される残存メタクリル酸メチルとメタクリル酸メチルの二量体との総和が(Ⅰ)式を上廻ると近紫外域波長の光線を透過させた際の透光性能が劣悪であり、かつ芯型プラスチック光ファイバの連続使用における透光性能の維持ははかることが困難である。更に好ましくは下記(Ⅱ)式にするべきである。

$$200 \geq 0.025 \times A + B \dots \dots (Ⅱ)$$

なお芯成分重合体中に含有される残存メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸メチルの二量体は、芯型プラスチック光ファイバに成型加工した後、この芯成分重合体に含有される値を示し、これらはガスクロマトグラフィー等の手法により、容易に測定することができる。

また本発明における芯型プラスチック光ファイバを製造する際に、残存メタクリル酸メチルとメタクリル酸メチルの二量体を同時に軽減させる方法としては、メタクリル酸メチル単量体の精製工程における溶存酸素量の低減化、重合工程におけるラジカル重合開始剤および添加量の適正化、

更には重合生成物から未反応単量体を分離精製する脱揮工程での加熱条件の適正化によって達成することができるが、特に限定されるものではない。

[実施例]

実施例 1

メタクリル酸メチルを酸素含有量が0.1ppm以下である窒素を用いてバブル処理した後、雰囲気圧力が20Torrの下で蒸留精製した。引続き該メタクリル酸メチルにラジカル重合開始剤として予め蒸留精製された2,2',3ソビスオクタンを 1.78×10^{-5} mol/フィード・メタクリル酸メチル1molと連続移動剤として予め蒸留精製されたノルマルブチルメルカプタン 1.85×10^{-3} mol/フィード・メタクリル酸メチル1molを混合させて重合温度130℃の完全重合反応域に連続供給した。反応域での滞留時間を3.5時間として重合を実施した後、130℃から210℃までほぼ直線的に温度上昇した脱モノマ型押出機に重合生成物を連続的に供給し、30Torr以下の高真空機で未反応メタクリル酸メチルを脱揮分離精製した。

外域波長光線の連続透過において損失増大が極めて小さいものであった。更に570nm、650nm、660nm波長での損失増大は全く認められなかった。

比較例 1

実施例1において、重合工程において得られた重合生成物を135℃から190℃までほぼ直線的に上昇した脱モノマ型押出機に連続的に供給した未反応メタクリル酸メチルを脱揮分離精製し、成型加工工程における紡糸温度を190℃とした以外は実施例1と同法により、芯鞘型プラスチック光ファイバを得た。得られた芯鞘型プラスチック光ファイバの芯成分であるポリメタクリル酸メチルの分子量(Mw)は85000、残存モノマ率4500ppm、二量体含有率180ppmであった。芯鞘型プラスチック光ファイバの透光損失は、400nm、570nm、650nm、660nmの各波長光線でそれぞれ235dB/Km、103dB/Km、145dB/Km、182dB/Kmと透光性能の良好なものが得られた。しかしながら、実施例1と同様

得られたポリメタクリル酸メチルは、引続き成型加工工程に導かれ、トリフルオロメチルメタクリレートとメタクリル酸メチルとの共重合体からなる鞘成分重合体と210℃の紡糸温度にて複合紡糸され、芯鞘型プラスチック光ファイバとした。

得られた芯鞘型プラスチック光ファイバの芯成分であるポリメタクリル酸メチルを分析したところ、分子量(Mw)が85000、残存モノマ含有率2000ppmで、かつ二量体含有率が150ppmと二量体含有率の極めて少ないものであった。この芯鞘型プラスチック光ファイバの透光損失は、400nm波長光線で200dB/Kmと極めて低損失なものであった。更に570nm、650nm、660nmの各波長における損失もそれぞれ80dB/Km、135dB/Km、180dB/Kmと極めて透光性能の優れたものであった。又、400nm波長の光線を1mW強度にて連続1000時間芯鞘型プラスチック光ファイバに透過させた後の透光損失を測定したところ、400nm波長にて220dB/Kmとわずかに200dB/Kmの損失増大しか認められず、近紫

の方法により400nm波長の光線を連続1000時間透過したところ、400nm波長光線での透光損失は980dB/Kmまでに増大し、芯鞘型プラスチック光ファイバの芯鞘界面付近に気泡が認められた。

比較例 2

ラジカル重合開始剤として、2,2',3ソビス(2メチルプロパン)を 1.05×10^{-3} mol/フィード・メタクリル酸メチル1molとし、更に脱モノマ型押出機の温度を130℃から270℃に上昇させた以外は実施例1と同様の方法により芯鞘型プラスチック光ファイバを製造した。ポリメタクリル酸メチルの分子量(Mw)85000、残存モノマ率1200ppm、二量体含有率1200ppmであった。得られた芯鞘型プラスチック光ファイバの400nm、570nm、650nm、660nmの各波長における透光損失はそれぞれ550dB/Km、290dB/Km、300dB/Km、350dB/Kmと損失の大きいものであった。更に400nm波長光線を連続1000時間透過させたところ、40

0nm波長光線での透光損失は1600dB/Kmにまで増大していた。又、570nm、650nm、660nmの各波長での損失も800dB/Km、760dB/Km、810dB/Kmとそれぞれ増大して劣悪なものであった。

【発明の効果】

本発明の芯鞘型プラスチック光ファイバの効果をまとめると次の通りである。

① 残存モノマおよび二量体含有量が少ないため透光性能に優れ、特に400nm付近の近紫外波長域における透光性能が極めて優れている。

② 又、近紫外波長域の光線を連続透過使用しても透光性能の劣化は極めて小さい。

特許出願人 東レ株式会社

This Page Blank (uspto)